

51

Int. Cl.:

C 08 g, 33/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b5, 33/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2020 905

Aktenzeichen: P 20 20 905.6

Anmeldetag: 29. April 1970

Offenlegungstag: 18. Februar 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

30. April 1969

33

Land:

Japan

31

Aktenzeichen:

33878-69

54

Bezeichnung:

Blockierte Polyisocyanate und Verfahren zu ihrer Herstellung

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Takeda Chemical Industries, Ltd.;
Dai Nippon Toryo Co., Ltd.; Osaka (Japan)

Vertreter:

Kreisler, A. v., Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.;
Meyer, Th., Dr.-Ing.; Fues, J. F., Dr.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;
Keller, C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.; Patentanwälte,
5000 Köln

72

Als Erfinder benannt:

Wakimoto, Saburo, Nishinomiya; Matsui, Yutaka, Ashiya; Hyogo;
Tugukuni, Hideyosi, Sakai; Goto, Jugo, Toyonaka; Osaka;
Kano, Masafumi, Kyoto (Japan)

53

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-PS 895 527

GB-PS 1 092 215

DT-AS 1 054 707

GB-PS 1 175 107 23. 12. 69

DT-OS 1 907 531 18. 9. 69

FR-PS 1 435 466

BEST AVAILABLE COPY

DT 2020905

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD 2020905
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH
KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 23.4.1970
Kl/Ax/Hz

Takeda Chemical Industries, Ltd.,
27, Doshomachi 2-chome, Higashi-ku, Osaka (Japan).
und
Dai Nippon Toryo Co., Ltd., 38, Nishino-Shimono-cho,
Konohana-ku, Osaka (Japan).

Blockierte Polyisocyanate und Verfahren zu ihrer
Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
blockierten Polyurethanen, die sich als Anstrichmittel,
Beschichtungsmaterial und Überzugsmassen eignen.

Anstrichmittel und Überzugsmassen auf Basis von Poly-
urethanen werden in Form von sogenannten Zweikomponenten-
systemen verwendet. Hierbei werden einerseits Verbindun-
gen mit freien endständigen NCO-Gruppen und andererseits
Verbindungen mit endständigen aktiven Wasserstoffatomen
hergestellt. Zum Auftrag werden diese beiden Komponenten
miteinander gemischt. Diese Zweikomponenten-Anstrich-
mittel und -Überzugsmassen haben jedoch den Nachteil, daß
die NCO-Komponenten auf Grund der hohen Reaktionsfähig-
keit der freien NCO-Gruppen mit Feuchtigkeit und anderen
Substanzen, die aktiven Wasserstoff enthalten, nur eine
kurze Gebrauchsdauer oder Topfzeit haben, und daß ferner
die Vermischung für den Auftrag ziemlich umständlich und
vom technischen Standpunkt unvorteilhaft ist.

109808/2057

ORIGINAL INSPECTED

Um diese Nachteile auszuschalten, sind sogenannte Einkomponenten-Anstrichmittel und -Überzugsmassen auf Basis von Polyurethanen vorgeschlagen worden. Diese Einkomponentensysteme bestehen aus einer hochmolekularen blockierten Polyisocyanatverbindung oder aus einem Gemisch einer niedrigmolekularen blockierten Polyisocyanatverbindung mit einer hochmolekularen Polyolverbindung. Mit anderen Worten, beim Einkomponentensystem wird ein blockiertes Polyisocyanat an Stelle eines Polyisocyanats mit freien NCO-Gruppen verwendet. Die bisher bekannten blockierten Polyisocyanate haben jedoch den Nachteil, daß sie mit Wasser, verschiedenen organischen Lösungsmitteln und Polyesterpolyolen, Polyätherpolyolen und anderen aktiven Wasserstoff enthaltenden Polymeren schlecht verträglich sind, so daß sie keine homogenen Anstrichfilme ergeben und die mit ihnen hergestellten Anstrichfilme einen sehr schlechten Glanz aufweisen.

Wenn Anstrichmittel als Deckanstriche für Automobile, Gebäude, Möbel, Elektroartikel usw. verwendet werden sollen, ist hoher Glanz des Anstrichfilms unerlässlich. Daher ist ein "schlechter Glanz" eines Anstrichfilms ein großer Nachteil in praktischer Hinsicht. Außer auf sehr speziellen Gebieten sind daher Einkomponenten-Anstrichmittel auf Basis von Polyurethanen unter Verwendung der bisher bekannten blockierten Polyisocyanate bisher in der Praxis nicht verwendet worden.

Aliphatische Polyisocyanate wie ω,ω' -Diisocyanatdimethylbenzol (XDI), Hexamethylendiisocyanat (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat (H_{12} -MDI) wurden zwar als Isocyanatkomponenten für die Herstellung von Polyurethan-Anstrichfilmen mit hoher Lichtbeständigkeit (z.B. Sonnenlicht, Ultraviolettlicht usw.) in Erwägung gezogen, aber die bisher bekannten, von aliphatischen Polyisocyanaten abgeleiteten blockierten Polyisocyanate haben eine viel schlechtere Verträglichkeit mit Wasser, organischen Lösungsmitteln und Harzen als d^o

blockierten aromatischen Polyisocyanate. Daher ist es nahezu unmöglich, blockierte aliphatische Polyisocyanate als Isocyanatkomponente für Anstrichmittel und Überzugsmassen zu verwenden.

Gegenstand der Erfindung sind neue blockierte Polyisocyanate, die die vorstehend genannten Nachteile der bekannten blockierten Polyisocyanate nicht aufweisen und als Einkomponenten-Anstrichmittel und -Überzugsmassen auf Polyurethanbasis geeignet sind, die homogene, hochglänzende Anstrichfilme ergeben. Die Erfindung umfaßt ferner ein Verfahren zur Herstellung der neuen blockierten Polyisocyanate.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung wird ein teilweise blockiertes Polyisocyanat, das wenigstens eine freie NCO-Gruppe und wenigstens eine blockierte NCO-Gruppe im Molekül enthält, mit einer hochmolekularen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung umgesetzt, wobei die Gesamtzahl der freien NCO-Gruppen und der blockierten NCO-Gruppen pro Molekül des verwendeten teilweise blockierten Polyisocyanats und der aktiven Wasserstoffatome pro Molekül der mit dem Polyisocyanat umzusetzenden hochmolekularen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung wenigstens 5 beträgt und das Verhältnis der Reaktionsteilnehmer so gewählt wird, daß das Verhältnis der aktiven Wasserstoffatome zu den freien NCO-Gruppen wenigstens 1 und das Verhältnis der aktiven Wasserstoffatome zu freien + blockierten NCO-Gruppen wenigstens etwa 0,6 bis 1,5 beträgt. Hierbei wird eine hochmolekulare Verbindung erhalten, die in ihrem Molekül wenigstens eine Urethanbindung usw. sowie blockierte NCO-Gruppen und aktive Wasserstoffatome enthält, wobei die Gesamtzahl der blockierten NCO-Gruppen und der aktiven Wasserstoffatome wenigstens 3 pro Molekül beträgt, aber im wesentlichen keine freien NCO-Gruppen vorhanden sind.

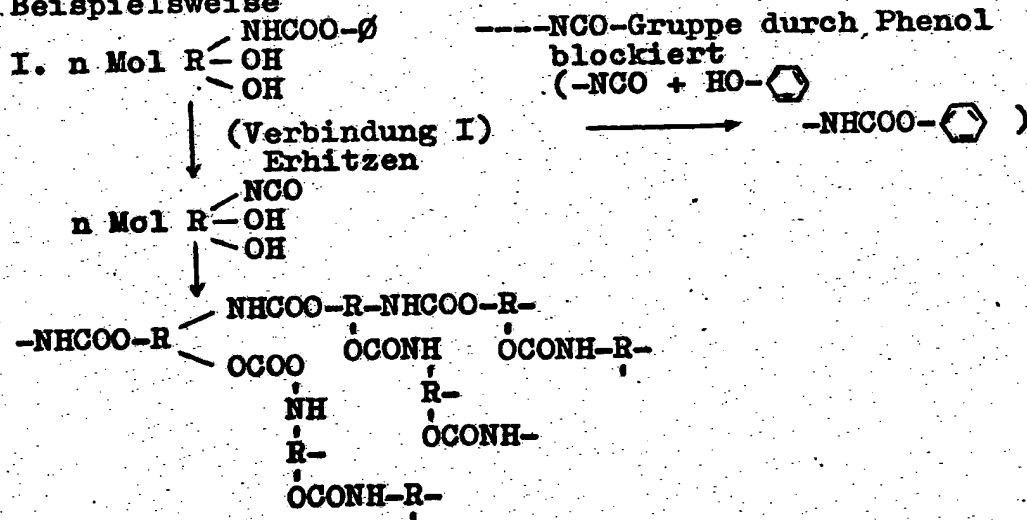
Die Verbindungen gemäß der Erfindung lassen sich durch Erhitzen ohne Verwendung anderer Polymerer, die aktiven Wasserstoff enthalten, leicht in vernetzte polymere Substanzen überführen. Sie sind in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln und Polyätherpolyolen, Polyesterpolyolen und anderen aktiven Wasserstoff enthaltenden Polymeren leicht löslich oder damit verträglich, auch wenn ein aliphatisches Polyisocyanat (z.B. XDI, HMDI, H₁₂-MDI oder IPDI) als Ausgangsmaterial für das teilweise blockierte Polyisocyanat verwendet wird. Sie können daher als solche als sogenannte Einkomponenten-Urethananstrichmittel verwendet werden und bilden homogene und hochglänzende Anstrichfilme. Als besonders vorteilhaft für die Zwecke der Erfindung zur Herstellung des teilweise blockierten Polyisocyanats erwiesen sich aliphatische Polyisocyanate (z.B. XDI, HMDI, H₁₂-MDI und IPDI). Durch die Erfindung wird es erstmals möglich, Einkomponenten-Anstrichmittel auf Polyurethanbasis herzustellen, die hochglänzende Filme mit hoher Lichtbeständigkeit bilden.

Gemäß der Erfindung können ferner Anstrichmittel auf Polyurethanbasis hergestellt werden, die ausgezeichnete Wasserlöslichkeit aufweisen, indem als aktiven Wasserstoff enthaltende Komponente eine Verbindung mit hydrophilen Gruppen verwendet wird. Nach den bekannten Verfahren können Anstrichmittel auf Basis von Polyurethanen mit einer solchen hohen Wasserlöslichkeit nicht hergestellt werden, auch wenn Verbindungen mit zahlreichen hydrophilen Gruppen verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen von hoher Wasserlöslichkeit können in Wasser gelöst werden, und die so hergestellten Lösungen können vorteilhaft durch elektrolytische Abscheidung auf Unterlagen aufgebracht werden. Diese Auftragstechnik ist bei Anstrichmitteln mit geringer oder schlechter Wasserlöslichkeit nicht anwendbar.

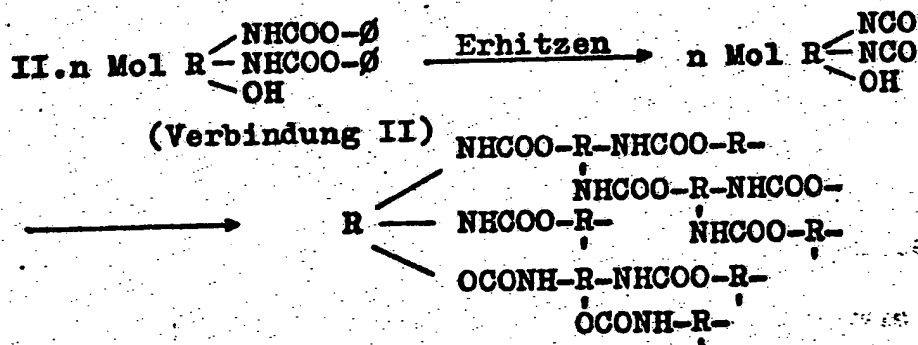
Wie bereits erwähnt, enthalten die hochmolekularen Verbindungen gemäß der Erfindung blockierte NCO-Gruppen und ak-

tiven Wasserstoff enthaltende Gruppen (z.B. OH-Gruppen). Durch Erhitzen der Verbindungen werden die blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von freien NCO-Gruppen abgespalten, die ihrerseits mit den aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen unter Bildung von Bindungen (z.B. Urethanbindungen, -NHCOO-) reagieren, wodurch eine Vernetzung erfolgt, d.h. ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird. Zur Bildung des dreidimensionalen Netzwerks darf die Gesamtzahl der blockierten NCO-Gruppen und aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen pro Molekül der Verbindung nicht geringer sein als 3. (Wenn die Gesamtzahl niedriger ist als 3, wird nur eine lineare Struktur, d.h. kein vernetztes oder gehärtetes Harzmaterial gebildet.)

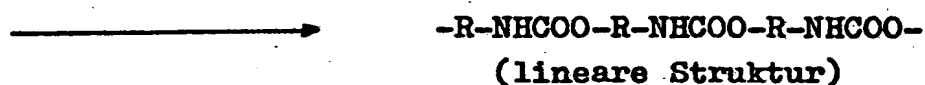
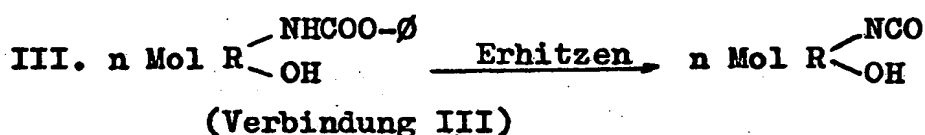
Beispielsweise



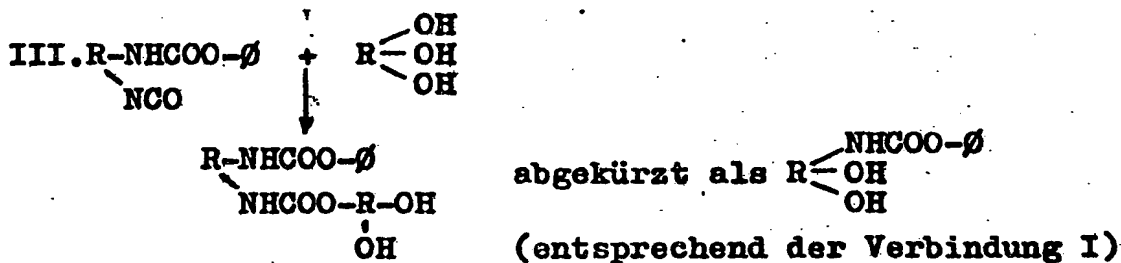
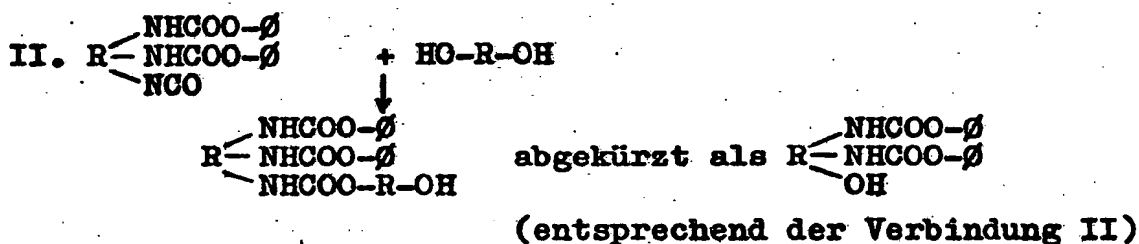
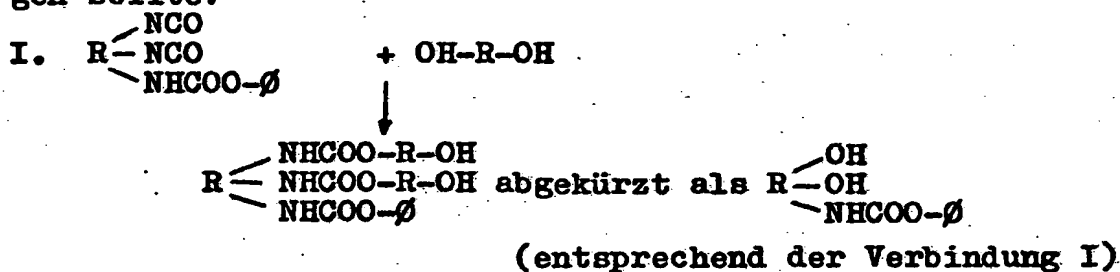
(dreidimensionales Netzwerk)



(dreidimensionales Netzwerk)



Zur Herstellung der Verbindungen, die blockierte NCO-Gruppen und aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppen im Molekül enthalten, wobei die Gesamtzahl dieser Gruppen wenigstens 3 beträgt, wird eine teilweise blockierte Isocyanatverbindung mit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung umgesetzt, wobei die Gesamtzahl von freien NCO-Gruppen + blockierten NCO-Gruppen + aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen wenigstens 5 beträgt und die aktive Wasserstoff enthaltende Verbindung im Überschuß über die teilweise blockierte Isocyanatverbindung vorliegen sollte:



(entsprechend der Verbindung III)

verwendet werden, zweckmäßig werden jedoch das nicht umgesetzte Polyisocyanat und das vollständig blockierte Isocyanat in geeigneter Weise, z.B. durch Extraktion, Destillation, Adsorption, Dünnschichtverdampfung, Filtration und Umkristallisation, aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Entfernung dieser Nebenprodukte ist besonders erwünscht, wenn das Produkt mit einem der nachstehend genannten Polyole vom Acrylsäuretyp umgesetzt wird. Die Menge des Blockierungsmittels beträgt, wie bereits erwähnt, etwa 0,04 bis 0,8 Mol, vorzugsweise etwa 0,1 bis 0,3 Mol pro NCO-Gruppe, wenn das Reaktionsprodukt in der anschließenden Stufe nach Entfernung der oben genannten Nebenprodukte verwendet wird; und etwa 0,4 bis 0,6 Mol pro NCO-Gruppe, wenn das Reaktionsprodukt als solches in der anschließenden Stufe ohne Entfernung der Nebenprodukte verwendet wird.

Für die Umsetzung mit einem Blockierungsmittel können alle bisher bekannten Polyisocyanate, nämlich aromatische Polyisocyanate, aliphatische Isocyanate und andere Polyisocyanate verwendet werden. Hiervon werden Di- oder Triisocyanate bevorzugt. Typische Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Äthylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, ω, ω' -Diisocyanat-1,3-dimethylbenzol, ω, ω' -Diisocyanat-1,4-dimethylbenzol, 1-Methyl-2,4-diisocyanatcyclohexan, ω, ω' -Diisocyanatdiäthylbenzol, ω, ω' -Diisocyanatdimethyltoluol, ω, ω' -Diisocyanatdiäthyltoluol, ω, ω' -Diisocyanatdimethylxylol, ω, ω' -Diisocyanatdiäthylxylol, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), 4,4'-Äthylen-bis(cyclohexylisocyanat), Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat), Isophorondiamindiisocyanat, Lysindiisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Triphenylsulfontriisocyanat, Trimethylbenzol-2,4,6-triisocyanat, 1-Methylbenzol-2,4,6-triisocyanat, Diphenyl-2,4,4'-triisocyanat, Polyisocyanate, die hergestellt werden durch Umsetzung einer überschüssigen Menge der oben

genannten Isocyanate mit einem niedrigmolekularen Polyol mit 2 bis 8 OH-Gruppen im Molekül (z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Butylenglykol, Neopentylglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Hexamethylenglykol, Cyclohexandimethanol, Trimethylolpropan, Hexantriol, Glycerin, Sorbit, Sorbitan, Saccharose und Pentaerythrit), Trimere von Diisocyanaten (z.B. TDI-Trimeres und XDI-Trimeres) und verschiedene andere Polyisocyanate, die Biuret-Bindungen und/oder Allophanatbindungen enthalten. Von diesen als Beispiele genannten Verbindungen verwendet man zweckmäßig die aliphatischen Verbindungen, z.B. Äthylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), 4,4'-Äthylen-bis(cyclohexylisocyanat), ω, ω' -Diisocyanat-1,3-dimethylbenzol, Isophorondiisocyanat und ω, ω' -Diisocyanat-1,4-dimethylbenzol. Polyisocyanate, die aus einer überschüssigen Menge dieser aliphatischen Isocyanate mit den vorstehend genannten niedrigmolekularen Polyolen erhalten worden sind, sind ebenfalls gut geeignet. Besonders bevorzugt von diesen aliphatischen Isocyanaten werden 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) oder Produkte einer überschüssigen Menge dieser Verbindung mit dem niedrigmolekularen Polyol, da ein Anstrichfilm, der nach dem Verfahren gemäß der Erfindung unter Verwendung dieser Isocyanatverbindungen hergestellt worden ist, hohe Beständigkeit gegen Abbau durch Ruß und Rauch zeigt.

Alle bisher bekannten Blockierungsmittel können für das Verfahren gemäß der Erfindung verwendet werden. Als typische Beispiele seien genannt: Phenolverbindungen (z.B. Phenol, Kresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Äthylphenol, tert.-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Hydroxybenzoesäureester und 2,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxytoluol), Lactamverbindungen (z.B. ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam, β -Propiolactam), aktive Methylenverbindungen (z.B. Diäthylmalonat, Dimethylmalonat, Äthylacetoacetat, Methylacetoacetat und Acetylaceton), Alkohole

(z.B. Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Amylalkohol, tert.-Amylalkohol, Laurylalkohol, Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Äthylenglykolmonobutyläther, Diäthylenglykolmonoäthyläther, Diäthylenglykolmonomethyläther, Propylenglykolmonomethyläther, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Äthylenchlorhydrin, Äthylenbromhydrin, 1,3-Dichlor-2-propanol, ω -Hydroperfluoralkohol und Acetocyanhydrin), Mercaptane (z.B. Butylmercaptan, Hexylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol und Äthylthiophenol), Säureamide (z.B. Acetanilid, Acetanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Acetamid, Stearinsäureamid, Benzamid), Imide (z.B. Succinimid, Phthalimid und Maleinsäureimid), Amine (z.B. Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin und Butylphenylamin), Imidazolverbindungen (z.B. Imidazol und 2-Äthylimidazol), Harnstoffverbindungen (z.B. Harnstoff, Thioharnstoff, Äthylenharnstoff, Äthylenthioharnstoff und 1,3-Diphenylharnstoff), Carbamate (z.B. N-Phenylcarbaminsäurephenylester und 2-Oxazolidon), Imine (z.B. Äthylenimin), Oxime (z.B. Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methyläthylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenoxim und Chlorhexanonoxim) und Salze von schwefliger Säure (z.B. Natriumbisulfat und Kaliumbisulfat). Von diesen Verbindungen werden zweckmäßig die Phenolverbindungen, Lactamverbindungen, die aktiven Methylenverbindungen und Oximverbindungen verwendet.

Das andere Ausgangsmaterial des Verfahrens gemäß der Erfindung ist eine hochmolekulare, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung. Als Quelle des aktiven Wasserstoffs kommen beispielsweise $-OH$, $-NH_2$, $-NH$, $-SH$ und $-COOH$ in Frage, wobei $-OH$ bevorzugt wird. Das Molekulargewicht der Verbindung beträgt etwa 300 bis 30.000, zweckmäßig etw

800 bis 10.000. Die Zahl der aktiven Wasserstoffatome (z.B. die Zahl der OH-Gruppen) im Molekül dieser Verbindung beträgt wenigstens 2, insbesondere 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12. Als typische Beispiele von aktiven Wasserstoff enthaltenden Polymeren, die für das Verfahren gemäß der Erfindung geeignet sind, seien genannt:

a) Polyätherpolyole, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 4000, vorzugsweise von etwa 800 bis 2500 haben, und hergestellt werden durch Additionspolymerisation von Alkylenoxyden (z.B. Äthylenoxyd, Propylenoxyd und Tetrahydrofuran) mit niedrigmolekularen Polyolen mit 2 bis 8 C-Atomen und einem Molekulargewicht von etwa 50 bis 300 (z.B. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylelpropan, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit, Sorbit, Sorbitan und Saccharose). Wenn Äthylenoxyd allein oder in Kombination mit anderen Alkylenoxyden als Alkylenoxydkomponente verwendet wird, ist das gewünschte blockierte Polyurethan gemäß der Erfindung in hohem Maße wasserlöslich.

b) Polyesterpolyole, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 4000, vorzugsweise von etwa 800 bis 2500 haben und hergestellt werden durch Umsetzung der oben genannten niedrigmolekularen Polyole oder von Epoxyverbindungen (z.B. Fettsäureglycidylestern) mit Polycarbonsäuren (z.B. Adipinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure) oder ihren Derivaten.

c) Polyesterpolyole, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 4000, vorzugsweise von etwa 800 bis 2500 haben und durch Ringöffnungspolymerisation eines cyclischen Esters wie Polycaprolacton und Polybutyrolacton hergestellt werden.

d) Ester der oben genannten niedrigmolekularen Polyole mit höheren Fettsäuren mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 4000, vorzugsweise etwa 800 bis 2500, z.B.

Mono-, Di- und Triäthylenglykolmono- oder -diricinoleat, 1,2,6-Hexantriolmono-, di- oder -triricinoleat, Trimethylpropanmono-, di- oder -triricinoleat, Pentaerythritmono-, di-, tri- oder -tetraricinoleat, Erythritmono-, di-, tri- oder -tetraricinoleat, Rizinusöl, hydriertes Rizinusöl, Mono- oder Diglyceride von Rizinusölfettsäure oder hydrierter Rizinusölfettsäure, Kokosnußölfettsäure und Fettsäureglycidylester.

e) Polyole vom Acryltyp, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 30.000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 10.000 haben und hergestellt werden durch Polymerisation von Verbindungen der allgemeinen Formel
$$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{HC-COO-R-OH}}{\text{C}}}-\text{COO-R-OH}$$

oder
$$\text{HC-COO-R-OH}$$
 (worin R ein niederer Alkylenrest mit 1 bis 6 C-Atomen wie Methylen, Äthylen, Propylen, Methylmethylen, Isopropylen, Butylen und Isobutylen ist) oder
$$\text{CH}_2$$

durch Copolymerisation der vorstehend genannten Verbindungen mit anderen polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen (z.B. Styrol, Acrylsäure, Dibutylfumarat, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Äthylen, Propylen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Butadien, Isopren und Vinylacetat). Die Zahl der OH-Gruppen im Molekül der Homopolymeren oder Copolymeren dieser Klasse kann in Abhängigkeit von der Art der als Ausgangsmaterialien verwendeten Monomeren sowie vom Polymerisationsgrad innerhalb eines weiten Bereichs liegen, jedoch werden vorzugsweise Homopolymere oder Copolymere mit 2 bis 20 OH-Gruppen, insbesondere mit 4 bis 12 OH-Gruppen im Molekül verwendet. Besonders geeignet für die Zwecke der Erfindung sind von den Polymeren dieser Klasse beispielsweise Homopolymere der vorstehenden Formel mit einem Polymerisationsgrad von etwa 5 bis 15 und Copolymere der Verbindung der vorstehenden Formel mit einem oder mehreren polymerisierbaren, monoäthylenisch ungesättigten Monomeren, wobei der Gehalt der Verbindung der vorstehen-

den Formel in den Copolymeren etwa 5 bis 95 Gew.-Teile beträgt und die Copolymeren ein Molekulargewicht von etwa 300 bis 30.000 haben. Diese Acrylpolymeren können nach den Verfahren hergestellt werden, die beispielsweise in der USA-Patentschrift 3 028 367 und in der japanischen Patentveröffentlichung 9240/1968 beschrieben sind.

f) Urethan-modifizierte Polyole, die durch Umsetzung einer überschüssigen Menge der vorstehend genannten Polyätherpolyole oder Polyesterpolyole (a, b, c usw.) mit einem organischen Polyisocyanat hergestellt werden.

g) Andere an sich bekannte, aktiven Wasserstoff enthaltende Polymere, z.B. Polyamide, Polyamine, Polyäthylenimine, Polyvinylalkohol und Polyvinylalkohol-Vinylpyrrolidon-Copolymere.

Von den hochmolekularen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen werden zweckmäßig die Polyätherpolyole (a), die Polyesterpolyole (b, c) und die Polyole vom Acryltyp (e) verwendet.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung sollte die Summe der Zahl von blockierten und freien NCO-Gruppen pro Molekül des zu verwendenden teilweise blockierten Polyisocyanats und der Zahl der aktiven Wasserstoffatome pro Molekül der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, die mit dem teilblockierten Polyisocyanat umzusetzen ist, wenigstens 5 betragen. Die obere Grenze dieser Summe hängt von der maximalen Summe von freien NCO-Gruppen und blockierten NCO-Gruppen im Molekül des zu verwendenden teilblockierten Polyisocyanats und von der maximalen Zahl von aktiven Wasserstoffatomen im Molekül der bei diesem Verfahren verwendeten, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung ab. Diese obere Grenze liegt bei $8 + 20 = 28$, jedoch liegt sie zweckmäßig bei 23, insbesondere bei 15. Wenn beispielsweise ein Diisocyanat mit einer blockierten NCO-Gruppe und einer freien NCO-Gruppe als eines der Ausgangsmaterialien verwendet wird, dient eine hochmolekulare,

aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung mit wenigstens 3, praktisch 3 bis 20 aktiven Wasserstoffatomen im Molekül als andere Ausgangsverbindung. Wenn ein Triisocyanat mit einer blockierten NCO-Gruppe und zwei freien NCO-Gruppen oder zwei blockierten NCO-Gruppen und einer freien NCO-Gruppe als eines der Ausgangsmaterialien dient, wird eine hochmolekulare, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung mit wenigstens 2, zweckmäßig 2 bis 20 aktiven Wasserstoffatomen im Molekül als andere Ausgangsverbindung verwendet usw.

Das Verhältnis der Gesamtzahl von aktiven Wasserstoffatomen in der zu verwendenden, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung zur Gesamtzahl von freien NCO-Gruppen in dem zu verwendenden teilblockierten Polyisocyanat liegt über 1, jedoch unter 10, zweckmäßig bei etwa 1,2 bis 3,0. Ferner ist es zweckmäßig, wenn das Verhältnis von Gesamtzahl von aktiven Wasserstoffatomen der zu verwendenden, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung zur Summe aus Gesamtzahl freier NCO-Gruppen und Gesamtzahl blockierter NCO-Gruppen im zu verwendenden teilblockierten Polyisocyanat im Bereich von etwa 0,5 bis 3,0, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,6 bis 1,5 liegt.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung sollte daher nach den vorstehenden Richtlinien die Art der zu verwendenden, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung und die Art des damit umzusetzenden teilblockierten Polyisocyanats sowie das Molverhältnis zwischen diesen beiden miteinander umzusetzenden Ausgangsmaterialien bestimmt werden.

Das teilblockierte Polyisocyanat und die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung können einzeln oder in geeigneten Kombinationen verwendet werden. Die Reaktion wird in einem inerten Lösungsmittel bei etwa 50 bis 160°C durchgeführt. Die im Zusammenhang mit der Herstellung des teilblockierten Polyisocyanats genannten inerten Lösungsmittel können verwendet werden. Die im gleichen Zusammen-

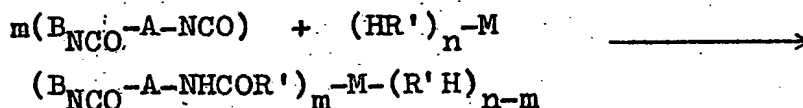
hang genannten Katalysatoren können die Reaktion beschleunigen.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung sind die blockierten NCO-Gruppen des teilblockierten Polyisocyanats nicht unmittelbar an der Reaktion beteiligt, während alle freien NCO-Gruppen des teilblockierten Polyisocyanats mit den aktiven Wasserstoffatomen zu der entsprechenden Bindung reagieren (d.h. eine freie NCO-Gruppe reagiert mit einem aktiven Wasserstoffatom von HR' der eingesetzten, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung zu einer Bindung $-NHCOR'-$, in der HR' ein Rest wie $-OH$, $-NH$, $-NH$, $-SH$ und $-COOH$ ist), aber eine gewisse Zahl von Wasserstoffresten HR' verbleibt als solche im gebildeten Molekül, ohne mit einer freien NCO-Gruppe zu reagieren.

Die gebildete Verbindung enthält somit blockierte NCO-Gruppen und aktive Wasserstoffatome oder Reste HR' , aber praktisch keine freien NCO-Gruppen. Die im gebildeten Produkt insgesamt enthaltene Zahl von blockierten NCO-Gruppen ist im wesentlichen die gleiche wie die Gesamtzahl von blockierten NCO-Gruppen des als eines der Ausgangsmaterialien verwendeten teilblockierten Polyisocyanats. Die Zahl der darin enthaltenen Bindungen der Formel $-NHCOR'-$ ist im wesentlichen die gleiche wie die Gesamtzahl der freien NCO-Gruppen des tatsächlich eingesetzten teilblockierten Polyisocyanats, und die Zahl der darin enthaltenen aktiven Wasserstoffatome oder Reste HR' ist im wesentlichen die gleiche Zahl, die erhalten wird durch Subtraktion der Gesamtzahl freier NCO-Gruppen des eingesetzten teilblockierten Polyisocyanats von der Gesamtzahl aktiver Wasserstoffatome oder Reste (HR') der tatsächlich als anderes Ausgangsmaterial verwendeten, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung. Das erhaltene Produkt scheint zwar nicht aus einer Einzelverbindung zu bestehen, jedoch beträgt die Gesamtzahl blockierter NCO-Gruppen und aktiver Wasserstoffatome im Durchschnitt wenigstens 3 pro Molekül.

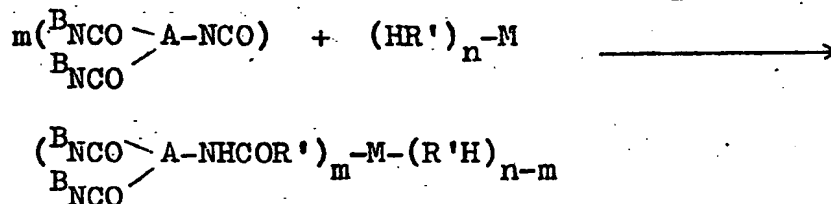
In Fällen, in denen ein teilblockiertes Di- oder Triisocyanat mit einer freien NCO-Gruppe, d.h. ein teilblockiertes Diisocyanat mit einer freien NCO-Gruppe und einer blockierten NCO-Gruppe oder ein teilblockiertes Triisocyanat mit einer freien NCO-Gruppe und zwei blockierten NCO-Gruppen verwendet wird, wobei das letztere beim Verfahren gemäß der Erfindung besonders bevorzugt wird, kann die Reaktion in der nachstehend beschriebenen Weise dargestellt werden. (In den folgenden Formeln ist B_{NCO} eine blockierte NCO-Gruppe, A ein durch Reduktion aller NCO-Gruppen aus einer Di- oder Triisocyanatverbindung gebildeter Rest, HR' ein aktiver Wasserstoffrest, M ein Rest, der durch Reduktion aller aktiven Wasserstoffreste aus einer hochmolekularen, "aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung" mit einem Molekulargewicht von etwa 300 bis 30.000 gebildet worden ist, und m, n, p und q sind positive Zahlen.)

a)



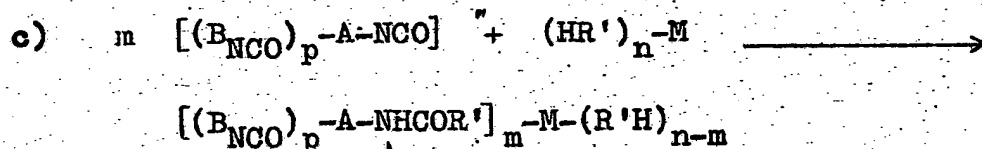
Hierin beträgt die Summe $(2+n)$ wenigstens 5, zweckmäßig 5 bis 22, vorzugsweise 5 bis 14, und $n/2m$ liegt über etwa 0,5, aber unter etwa 0,3, vorzugsweise über etwa 0,6, aber nicht unter etwa 1,5.

b)



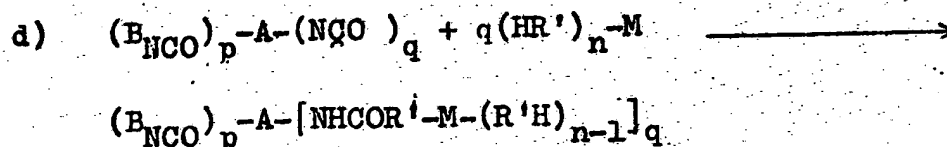
Hierin ist die Summe (3+n) wenigstens 5, insbesondere 5 bis 23, vorzugsweise 5 bis 15, und $n/3m$ liegt über etwa 0,5, jedoch unter etwa 3,0, vorzugsweise über etwa 0,6, aber unter etwa 1,5.

Bei Verwendung eines teilblockierten Polyisocyanats mit einer freien NCO-Gruppe und mehr als zwei blockierten NCO-Gruppen kann die Reaktion wie folgt dargestellt werden:



Hierin ist die Summe (p+1+n) wenigstens 5, insbesondere 5 bis 28, vorzugsweise 5 bis 20, und n/m (p+1) liegt über etwa 0,5, jedoch unter etwa 3,0, vorzugsweise über etwa 0,6, aber unter etwa 1,5, und p ist eine Zahl von wenigstens 3, vorzugsweise von 3 bis 7.

Bei Verwendung eines teilblockierten Polyisocyanats, das wenigstens 2 freie NCO-Gruppen sowie eine gewisse Zahl von blockierten NCO-Gruppen enthält, findet gelegentlich eine Gelbildung im Produkt statt. Um die Gelbildung zu verhindern, wird die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 Mol, vorzugsweise etwa 0,7 bis 1,3 Mol, pro freie NCO-Gruppe im teilblockierten Polyisocyanat verwendet. In diesem Fall kann die Reaktion wie folgt dargestellt werden.



Hierin beträgt die Summe $(n+p+q)$ wenigstens 5, zweckmäßig 5 bis 28, vorzugsweise 5 bis 20; $nq/(p+a)$ liegt über etwa 0,5, jedoch unter etwa 3,0, vorzugsweise über etwa 0,6, aber unter etwa 1,5; q hat einen Wert von wenigstens 2 und $(p+q)$ beträgt wenigstens 3, zweckmäßig 3 bis 8.

Zur Erzielung der vorstehend genannten Produkte ist es unerlässlich, daß die beiden oben genannten miteinander umzusetzenden Ausgangsverbindungen verwendet werden und das oben genannte Molverhältnis zwischen den beiden einzusetzenden Verbindungen eingehalten wird. Wenn diese beiden Voraussetzungen erfüllt sind, werden zwangsläufig die oben beschriebenen Produkte erhalten.

Das nach diesem Verfahren hergestellte Produkt besteht nicht unbedingt aus einer Einzelkomponente, sondern enthält gleichzeitig einige als Nebenprodukt gebildete Komponenten. Die vorstehende Formel ist somit als Durchschnitt anzusehen und wurde zur Illustration genannt. Das Produkt besteht jedoch hauptsächlich aus der oben genannten Verbindung, und die als Nebenprodukt gebildeten Komponenten haben im wesentlichen keinen Einfluß auf die Produkteigenschaften, vielmehr kann das bei diesem Verfahren erhaltene Produkt als solches als Anstrichmittel und Überzugsmasse und für andere Zwecke verwendet werden, ohne es einer weiteren Behandlung zu unterwerfen.

Wenn das in dieser Weise hergestellte Produkt erhitzt wird, erfolgt eine Abspaltung der blockierten NCO-Gruppe oder NCO-Gruppen unter Regenerierung einer oder mehrerer freier NCO-Gruppen, die ihrerseits mit dem aktiven Wasserstoffatom bzw. mit den aktiven Wasserstoffatomen reagieren, wobei ein vernetztes Harz gebildet wird. Das bei diesem Verfahren erhaltene Produkt ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich oder damit verträglich und kann daher als Einkomponenten-Anstrichmittel oder -Überzugsmasse als Lösung des Polyurethans in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln verwendet werden. Als orga-

nische Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Ester (z.B. Äthylacetat und Butylacetat), Ketone (z.B. Methyläthylketon und Methylisobutylketon), Äther (z.B. Diäthyläther und Äthoxyäthylacetat) und aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol und Toluol). Die Menge der Polyurethanverbindung in der Lösung beträgt etwa 0,1 bis 80%, zweckmäßig 1 bis 70%. Der Lösung können Pigmente, Katalysatoren, Füllstoffe, Verlaufmittel, Stabilisatoren, Antioxydantien usw. zugemischt werden.

Die Lösung wird auf eine Unterlage aufgetragen und zur Bildung eines gehärteten Anstrichfilms auf etwa 100 bis 250°C erhitzt.

Die Polyurethanverbindungen gemäß der Erfindung können als Anstrichmittel zur Herstellung von Deckanstrichen oder Grundanstrichen auf den verschiedensten Unterlagen wie Automobilen, Gebäuden, Möbeln, Elektroartikeln usw. sowie ferner als Klebstoff, Ausrüstung für Fasermaterialien usw. verwendet werden.

In den folgenden Beispielen sind die "Teile" als "Gewichtsteile" zu verstehen, falls nicht anders angegeben. Gewichtsteile verhalten sich zu Raumteilen wie Gramm zu Kubikzentimeter.

Beispiel 1

Zu 393 Teilen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) werden 97 Teile Butyl-p-hydroxybenzoat ($\text{OH/NCO}=1/6$) in 97 Teilen Äthylacetat gegeben. Zum Gemisch werden ferner als Katalysator 0,14 Teile Tetra-n-butyl-1,3-diacetoxystannoxan gegeben, worauf 5 Stunden auf 90°C erhitzt wird. Das Gemisch wird zur Entfernung von nicht umgesetzten Diisocyanaten mit n-Hexan extrahiert. Der Rückstand wird in 400 Raumteilen Äthylacetat gelöst. Die Lösung wird zur Entfernung unlöslicher Bestandteile filtriert. Der Gehalt an Äthylacetat im Filtrat wird auf 50 Gew.-% eingestellt.

Die in dieser Weise behandelte Äthylacetatlösung zeigt ein Aminäquivalent von 901 (theoretischer Wert 912). Die

gute Übereinstimmung des gefundenen Aminäquivalents mit dem theoretischen Wert zeigt, daß die Lösung im wesentlichen nur ein Addukt von 1 Mol des Diisocyanats und 1 Mol des Blockierungsmittels (p-Hydroxybenzoesäurebutylester) enthält.

90 Teile der Lösung (0,1 Mol als teilblockiertes Isocyanat) werden mit 55,8 Teilen (0,036 Mol) eines Polyesterpolyols (hergestellt aus Phthalsäure, Trimethylolpropan und 1,3-Butandiol; Molekulargewicht 1560, OH-Zahl 151; NCO/OH-Molverhältnis 0,55; OH/NCO+blockiertes NCO = 0,91) in 40 Teilen Cyclohexanon 4 bis 5 Stunden bei 80°C umgesetzt. Die erhaltene Lösung wird zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels destilliert. Die Infrarotanalyse ergibt, daß der Rückstand keine freie NCO-Gruppe enthält (ein Absorptionsmaximum bei 2250 cm^{-1} , das für die NCO-Gruppe charakteristisch ist, ist nicht vorhanden.) Der Rückstand hat ein mittleres Molekulargewicht von 2900 (theoretisch 2821) und eine OH-Zahl von 44 (theoretisch 45,0).

Die gute Übereinstimmung der gefundenen Werte für die OH-Zahl und das Molekulargewicht mit den theoretischen Werten und die Tatsache, daß ein Absorptionsmaximum bei 2250 cm^{-1} im Infrarotspektrum fehlt, lassen erkennen, daß das erhaltene Produkt im Durchschnitt die in der Beschreibung angegebene Strukturformel hat.

Die erhaltene Lösung wird als solche auf ein Eisenblech gestrichen und 30 Minuten auf 160°C erhitzt, wobei ein gehärteter Film gebildet wird, der die in Tabelle 1 genannten Eigenschaften hat.

Tabelle 1

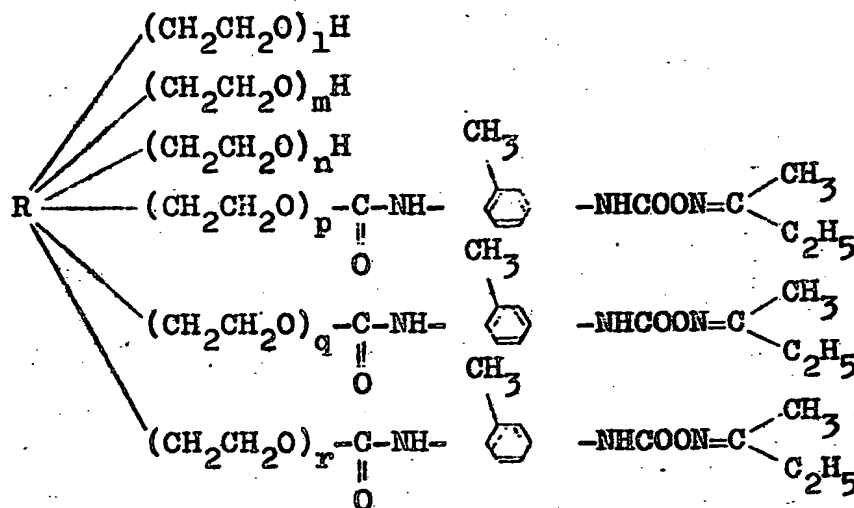
Sward-Härte	30
Du Pont-Schlagfestigkeitsprüfung (Zoll, g, cm)	1/4, 500, 30
Erichsen-Test	8 mm
Gitterschnittprüfung	100%
Biegeprüfung	2 mm
Glanz (60°)	93%
(Pigment: Titandioxyd Pigmentkonzentration 40 Vol.-%)	

Beispiel 2

Zu 348 Teilen Toluylendiisocyanat (80% 2,4-Isomeres und 20% 2,6-Isomeres) werden 87 Teile Methyläthylketoxim (OH/NCO=1/4) gegeben, worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Zum erhaltenen Gemisch werden 500 Teile n-Hexan gegeben, um die gebildete Verbindung auszufällen. Die Fällung wird abfiltriert und mit n-Hexan gut gewaschen, worauf das n-Hexan entfernt wird. Hierbei wird ein Addukt von 1 Mol Toluylendiisocyanat und 1 Mol Methyläthylketoxim erhalten (Schmelzpunkt 92°C; Aminäquivalent: Gefunden 272, theoretisch 261).

136 Teile des Addukts (0,5 Mol) werden in 45 Teilen Aceton gelöst. Zur Lösung werden 336 Teile (1/6 Mol) eines Polyätherpolyols gegeben (hergestellt durch Additionspolymerisation von Äthylenoxyd und Sorbit; OH-Zahl 167; OH/NCO = 2,0; OH/NCO+ blockiertes NCO = 1,0). Anschließend wird 3 Stunden auf 70°C erhitzt. Das erhaltene Gemisch wird zur Entfernung des Acetons destilliert. Die Infrarotanalyse ergibt, daß der erhaltene Rückstand keine freie NCO-Gruppe enthält. Der Rückstand hat ein mittleres Molekulargewicht von 2760 (theoretisch 2799) und eine OH-Zahl von 53 (theoretisch 60,1).

Für das Produkt kann somit die folgende durchschnittliche Strukturformel angenommen werden:



Hierin ist R = $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$ und $(1+m+n+p+q+r) = \text{etwa } 42$

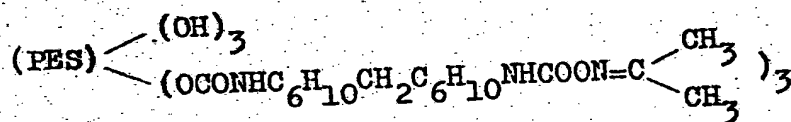
Das auf diese Weise hergestellte Harz ist in Wasser löslich und kann daher als Ausrüstung für Fasermaterialien, als wässriges Anstrichmittel und Überzugsmasse, Klebstoff usw. verwendet werden.

Beispiel 3

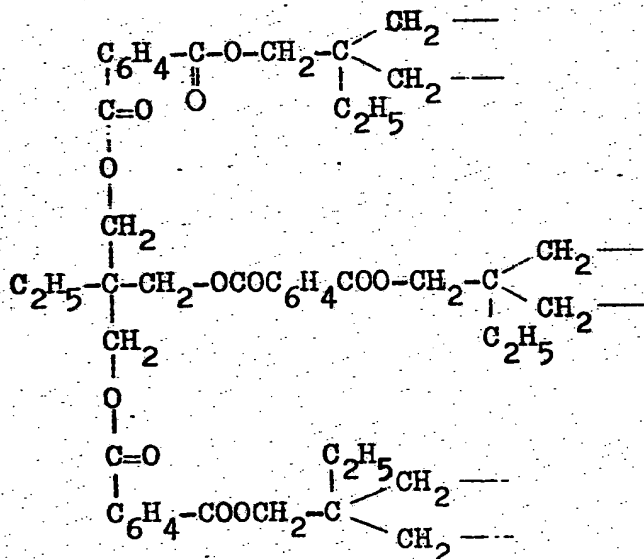
Zu 786 Teilen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) werden 73 Teile Acetoxim gegeben (OH/NCO-1/6), worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Zum erhaltenen Gemisch werden 476 Teile n-Hexan gegeben, worauf gut gerührt wird. Das Gemisch wird stehengelassen und die Hexanschicht verworfen. Diese Behandlung mit n-Hexan wird 10mal wiederholt. Auf diese Weise wird ein Additionsprodukt von 1 Mol Acetoxim und 1 Mol 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) erhalten, das im wesentlichen keine nicht umgesetzte Isocyanatverbindung enthält. Das erhaltene Gemisch wird zur Entfernung von n-Hexan unter vermindertem Druck destil-

109308/2057

liert. Zum Rückstand wird Butylacetat in einer solchen Menge gegeben, daß eine 50%ige Lösung erhalten wird. Die Lösung zeigt ein Aminäquivalent von 679 (theoretischer Wert 670). 68 Teile der Lösung werden mit 30,9 Teilen (OH/NCO=2,0) eines Polyesterpolyols (hergestellt aus Trimethylolpropan und Phthalsäure; OH-Zahl 364, Molekulargewicht 926) und 30,9 Teilen Äthoxyäthylacetat gemischt. Zum Gemisch werden 0,26 Teile Dibutylzinndilaurat gegeben, worauf 8 Stunden auf 80 bis 90°C erhitzt wird. Während dieser Zeit findet die Reaktion statt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels hat der Rückstand eine OH-Zahl von 85,5 (theoretisch 86,9) und ein Molekulargewicht von 1902 (theoretischer Wert 1931). Er enthält keine freien NCO-Gruppen (ermittelt durch Infrarotanalyse). Für das Produkt ist somit die folgende durchschnittliche Strukturformel anzunehmen:



Hierin steht PES für



Ein aus dem Produkt hergestellter gehärteter Film (30 Minuten bei 180°C gehärtet) zeigt einen Glanz von 98,5% (60°; Pigment: Titandioxyd; Pigmentkonzentration 40 Vol.-%).

Beispiel 4

Zu 282 Teilen ω, ω' -Diisocyanatdimethylbenzol werden langsam 50,5 Teile Diacetylmonoxim ($\text{OH/NCO}=1/3$) bei 60°C gegeben, wobei eine Reaktion stattfindet. Das erhaltene Gemisch wird zur Entfernung von nicht umgesetzten Diisocyanaten mehrmals mit je 170 Raumteilen eines Gemisches von n-Hexan und Benzol (1:1) extrahiert. Der Rückstand wird in einer solchen Menge Äthylacetat gelöst, daß eine 75%ige Lösung gebildet wird. Diese Lösung hat ein Aminäquivalent von 423,6 (theoretischer Wert 385,3). Zu 240 Teilen einer 50%igen Lösung eines Acrylpolyols (Copolymeres von Styrol, β -Hydroxyäthylmethacrylat und Diäthylmaleat; Molekulargewicht 4600) in 480 Teilen eines Gemisches von Butylacetat und Toluol (1:1) (OH-Zahl der Lösung: 47) werden langsam 46,6 Teile der in der oben beschriebenen Weise hergestellten Äthylacetatlösung gegeben ($\text{OH/NCO-Molverhältnis}$ 1,82; $\text{OH/NCO+ blockiertes NCO} = 0,91$), worauf etwa 4 bis 5 Stunden auf 70 bis 80°C erhitzt wird. Hierbei wird eine gelbe durchsichtige Lösung eines hitzehärtbaren Harzes erhalten, das in Äthylacetat, Butylacetat, Toluol, Xylol, Äthoxyäthylacetat usw. leicht löslich ist. Durch Infrarotanalyse wird festgestellt, daß die Harzlösung keine freien NCO-Gruppen enthält.

Die in der beschriebenen Weise erhaltene Harzlösung wird auf ein Eisenblech aufgetragen, das 30 Minuten auf 180°C erhitzt wird. Hierbei wird ein gehärteter Film gebildet. Die Eigenschaften des Films sind in Tabelle 2 genannt. Wenn der gleichen Harzlösung 0,5% Tetra-n-butyl-1,3-diacetoxystannoxan zugemischt und die Lösung auf das Eisenblech gestrichen wird, kann ein durchgehärteter Film erhalten werden, wenn 30 Minuten auf 140°C erhitzt wird.

Tabelle 2

Sward-Härte	28
DuPont-Schlagfestigkeitsprüfung (Zoll, Gramm, cm)	1/4, 500, 50
Erichsen-Test	8 mm
Biegetest	2 mm
Gitterschnittprüfung	100%
Glanz (60°)	98%
(Pigment: Titandioxyd, Pigmentkonzentration 40 Vol.-%)	

Beispiel 5

Zu einem Gemisch von 262 Teilen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) und 349 Teilen Äthoxyäthylacetat werden 87 Teile Methyläthylketoxim gegeben ($\text{OH/NCO}=0,5$), worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Hierbei wird ein teilblockiertes Isocyanat gebildet, das ein Aminäquivalent von 716 hat (theoretischer Wert 698).

Das erhaltene Produkt wird mit 563 Teilen des gleichen Polyesterpolyols wie in Beispiel 1, 563 Teilen Äthoxyäthylacetat und 0,36 Teilen Tetra-n-butyl-1,3-diacetoxystannoxan gemischt ($\text{OH/NCO}=1,82$; $\text{OH/NCO} + \text{blockiertes NCO} = 0,91$). Das Gemisch wird 4 Stunden auf 80°C erhitzt. Hierbei wird eine blaßgelbe transparente Flüssigkeit erhalten, die keine freien NCO-Gruppen enthält. Als 50%ige Lösung in Äthoxyäthylacetat hat die Flüssigkeit eine Viskosität von 400 cP. Die Flüssigkeit ist in organischen Lösungsmitteln wie Estern, Äthern und Ketonen und in aromatischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Flüssigkeit wird mit 9,1 Teilen Tetra-n-butyl-1,3-diacetoxystannoxan gemischt. Das Gemisch wird auf ein Eisenblech aufgestrichen und 30 Minuten auf 140°C erhitzt, wobei ein gehärteter Film gebildet wird, der die nachstehend in Tabelle 3 genannten Eigenschaften hat.

Tabelle 3

Sward-Härte	33
DuPont-Schlagfestigkeitsprüfung (Zoll, g, cm)	1/4, 500, 30
Gitterschnittprüfung	100%
Erichsen-Test	8 mm
Wickeltest	2 mm
Glanz (60°)	99,0%
(Pigment: Titandioxyd; Pigmentkonzentration 40 Vol.-%)	

Wetterfestigkeit: Nach einer Behandlung von 100 Stunden im Weather-o-Meter ist keine wesentliche Veränderung festzustellen.

Wassertauchtest: Nach 240-stündigem Eintauchen in Leitungswasser von 25°C wird keine wesentliche Änderung festgestellt.

Beispiel 6

Zu einer Lösung von 250 Teilen 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) in 229 Teilen Äthoxyäthylacetat werden 94 Teile Phenol (OH/NCO=1/2) und 0,12 Teile Tetra-n-butyl-1,3-diacetyloxydistannoxan gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden auf 80°C erhitzt und zeigt dann ein Aminäquivalent von 567 (theoretischer Wert 573). Zum erhaltenen Gemisch werden 620 Teile eines Polyesterpolyols (hergestellt aus Phthalsäure, Trimethylpropan und Laurinsäure; OH-Zahl 180, Molekulargewicht 1880; OH/NCO=2,0; OH/NCO + blockiertes NCO = 1,0) und 413 Teile Äthoxyäthylacetat gegeben, worauf 3 Stunden auf 80°C erhitzt wird. Die Infrarotanalyse ergibt, daß das hierbei erhaltene Produkt keine freien NCO-Gruppen enthält.

Das Produkt wird mit 800 Teilen Äthoxyäthylacetat verdünnt und auf Eisenblech aufgetragen, worauf 30 Minuten auf 180°C erhitzt wird. Hierbei wird ein gehärteter Film mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Tabelle 4

Sward-Härte	31
DuPont-Schlagfestigkeitsprüfung (Zoll, g, cm)	1/2, 1000, 50
Gitterschnittprüfung	100%
Erichsen-Test	8 mm
Wickeltest	2 mm
Glanz (60°)	93,5%
(Pigment: Titandioxyd; Pigmentkonzentration: 40 Vol.-%)	

Beispiel 7

Zu 308 Teilen Äthoxyäthylacetat werden 262 Teile 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) und 46 Teile Äthylalkohol gegeben (OH/NCO=1/2), worauf die Reaktion durch Erhitzen auf 80°C durchgeführt wird. Das erhaltene Produkt zeigt ein Aminäquivalent von 617 (theoretischer Wert 616). Zum Gemisch werden 564 Teile des gleichen Polyesterpolyols wie in Beispiel 1 (OH/NCO=1,82; OH/NCO + blockiertes NCO = 0,91), 564 Teile Äthoxyäthylacetat und 1,74 Teile Dibutylzinndilaurat gegeben, worauf 5 Stunden auf 80°C erhitzt wird. Hierbei wird eine blaßgelbe, transparente Flüssigkeit erhalten, die keine freien NCO-Gruppen enthält und in organischen Lösungsmitteln wie Estern, Äthern und Ketonen sowie aromatischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Nach Zusatz von 17,4 Teilen Tetra-n-butyl-1,3-diacetoxystannoxan zur Flüssigkeit wird das Gemisch auf ein Eisenblech aufgestrichen, worauf 30 Minuten auf 160°C erhitzt wird. Hierbei wird ein durchgehärteter, harter Film mit gleichmäßiger Oberfläche gebildet. Der Film hat einen Glanz von 95% (60°) (Pigment: Titandioxyd; Pigmentkonzentration 40 Vol.-%).

Beispiel 8

Zu 113 Teilen ε-Caprolactam in 113 Teilen Äthoxyäthylacetat werden 262 Teile 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) gegeben (OH/NCO=1/2), worauf 3 Stunden auf 130°C

erhitzt wird. Das erhaltene Gemisch hat ein Aminäquivalent von 470 (theoretischer Wert 488) und wird mit 564 Teilen des gleichen Polyesterpolyols wie in Beispiel 1 ($\text{OH/NCO} = 1,82$; $\text{OH/NCO} + \text{blockiertes NCO} = 0,91$) und 826 Teilen Äthoxyäthylacetat versetzt, worauf 5 Stunden auf 100°C erhitzt wird. Hierbei wird eine blaßgelbe, transparente Flüssigkeit erhalten, die keine NCO-Gruppen enthält. Die Flüssigkeit hat als 50%ige Äthoxyäthylacetatlösung eine Viskosität von 320 cP. Sie ist in organischen Lösungsmitteln wie Estern, Äthern, Ketonen, Alkoholen sowie in aromatischen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Flüssigkeit wird auf ein Eisenblech aufgetragen und 30 Minuten auf 160°C erhitzt, wobei ein durchgehärteter harter Film mit gleichmäßiger Oberfläche erhalten wird. Der Film hat einen Glanz (60°) von 94% (Pigment: Titandioxyd; Pigmentkonzentration: 40 Vol.-%).

Beispiel 9

Zu 168 Teilen Hexamethylendiisocyanat wird eine Lösung von 113 Teilen Cyclohexanonoxim in 281 Teilen Äthoxyäthylacetat gegeben, worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Das erhaltene Produkt hat ein Aminäquivalent von 569 (theoretischer Wert 562). Es wird mit 563 Teilen des gleichen Polyesterpolyols wie in Beispiel 1 ($\text{OH/NCO} = 1,82$; $\text{OH/NCO} + \text{blockiertes NCO} = 0,91$), 563 Teilen Äthoxyäthylacetat und 0,33 Teilen Tetra-n-butyl-1,3-dilauroyloxydistannoxan gemischt, worauf 7 Stunden auf 80°C erhitzt wird. Hierbei wird eine blaßgelbe, transparente Flüssigkeit erhalten, die praktisch keine NCO-Gruppen enthält und in organischen Lösungsmitteln wie Estern, Äthern, Ketonen und aromatischen Lösungsmitteln löslich ist.

Die Flüssigkeit wird mit 8,3 Teilen Tetra-n-butyl-1,3-dilauroyloxydistannoxan gemischt. Das Gemisch wird auf ein Eisenblech aufgestrichen, das 30 Minuten auf 140°C erhitzt wird, wobei ein durchgehärteter Film mit gleich-

mäßiger Oberfläche erhalten wird.

Beispiel 10

Zu 320 Teilen einer 75%igen Äthylacetatlösung, die ein Triisocyanat enthält, das aus 3 Mol Toluylendiisocyanat (80% 2,4-Isomeres und 20% 2,6-Isomeres) und 1 Mol Trimethylelpropan ("Takenate D-102", hergestellt von der Anmelderin) hergestellt worden ist, werden 58 Teile Methyläthylketoxim ($\text{OH/NCO}=2/3$) gegeben, worauf 2 Stunden auf 70°C erhitzt wird. Das erhaltene Produkt hat ein Aminäquivalent von 1152 (theoretischer Wert 1134) und wird mit 310 Teilen des gleichen Polyesterpolyols wie in Beispiel 6 ($\text{OH/NCO}=3$; $\text{OH/NCO} + \text{blockiertes NCO} = 1,0$) versetzt, worauf 3 Stunden auf 70°C erhitzt wird. Das auf diese Weise hergestellte Material enthält keine freien NCO-Gruppen. Es wird auf ein Eisenblech aufgestrichen, das 30 Minuten auf 180°C erhitzt wird, wobei ein durchgehärteter Film gebildet wird, der eine gleichmäßige Oberfläche und einen Glanz (60°) von 98% hat (Pigment: Titandioxyd; Pigmentkonzentration: 40 Vol.-%).

Beispiel 11

Zu 504 Teilen Hexamethylendiisocyanat werden 87 Teile Methyläthylketoxim gegeben, worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Das erhaltene Gemisch wird zur Entfernung von nicht umgesetztem Diisocyanat mit n-Hexan extrahiert, worauf das n-Hexan vollständig abdestilliert wird. Der Rückstand hat ein Aminäquivalent von 275 (theoretischer Wert 255). Zu 220 Teilen des Rückstandes werden 528 Teile eines Polyätherpolyols gegeben (hergestellt durch Additionspolymerisation von Äthylenoxyd mit einem Gemisch von 1 Mol Sorbit und 1 Mol Trimethylolpropan, OH-Zahl 213, Molekulargewicht 1184) ($\text{OH/NCO}=2,5$; $\text{OH/NCO} + \text{blockiertes NCO} = 0,8$). Anschließend wird 3 Stunden auf 70°C erhitzt. Das erhaltene Produkt enthält kein freies NCO. Es wird in 528 Teilen entionisiertem Wasser gelöst. Die so hergestellte Lösung kann als Anstrichmittel, Überzugsmasse

und Ausrüstungsmittel für Fasermaterialien verwendet werden.

Beispiel 12

Zu einem Gemisch von 222,3 Teilen Isophorondiisocyanat und 225,5 Teilen Äthoxyäthylacetat werden 116,0 Teile Methyläthylketoxim gegeben ($\text{OH/NCO}=2/3$), worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Das erhaltene Produkt hat ein Aminäquivalent von 852 (theoretisch 845,6). Nach Zusatz von 744 Teilen des gleichen Polyesterpolyols wie in Beispiel 1 ($\text{OH/NCO}=3,6$; $\text{OH/NCO} + \text{blockiertes NCO} = 1,2$), 496 Teilen Äthoxyäthylacetat und 1,8 Teilen Tetra-n-butyl-1,3-diacetoxystannoxan wird 8 Stunden auf 90°C erhitzt. Das erhaltene Produkt hat eine OH-Zahl von 54,5 (theoretisch 54). Ein aus diesem Produkt hergestellter gehärteter Film (30 Minuten bei 180°C) zeigt einen Glanz von 98% (60°) (Pigment: Titandioxyd; Pigmentkonzentration: 40 Vol.-%).

Vergleichsversuch 1

204 Teile Diacetylmonoxim werden langsam zu einer Lösung von 188 Teilen ω, ω' -Diisocyanatdimethylbenzol in 193 Teilen Äthoxyäthylacetat gegeben, worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Hierbei scheidet sich eine Fällung ab, die in üblichen Lösungsmitteln vom Estertyp und Ketontyp unlöslich und mit Polyesterpolyolen, Polyätherpolyolen, Acrylsäurepolyolen usw. nicht verträglich ist.

293 Teile des in der beschriebenen Weise hergestellten Produkts werden mit 310 Teilen des gleichen Polyesterpolyols wie in Beispiel 6 und 369 Teilen Äthoxyäthylacetat geknetet. Das Gemisch wird auf ein Eisenblech aufgetragen und 30 Minuten auf 180°C erhitzt. Hierbei wird nur ein ungleichmäßiger Film erhalten, der eine Sward-Härte von 3 und einen Glanz von weniger als 5% (60°) zeigt.

Vergleichsversuch 2

134 Teile Trimethylolpropan werden zu einem Gemisch von 564 Teilen ω, ω' -Diisocyanatdimethylbenzol und 465 Teilen Äthoxyäthylacetat gegeben, worauf 3 Stunden auf 80°C

erhitzt wird. Zum erhaltenen Gemisch werden 306 Teile Diacetylmonoxim und 204 Teile Äthoxyäthylacetat gegeben, worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Das erhaltene Produkt ist in üblichen Lösungsmitteln vom Estertyp und Äthertyp unlöslich und mit Polyesterpolyolen, Polyätherpolyolen und Polyolen vom Acrylsäuretyp nicht verträglich.

585 Teile des in der beschriebenen Weise erhaltenen Reaktionsprodukts werden mit 310 Teilen des gleichen Polyesterpolyols wie in Beispiel 6 und 430 Teilen Äthoxyäthylacetat geknetet. Das Gemisch wird auf ein Eisenblech aufgetragen und 30 Minuten auf 180°C erhitzt. Hierbei wird ein Film gebildet, der eine ungleichmäßige Oberfläche, eine Sward-Härte von 4 und einen Glanz (60°) von weniger als 5% hat.

Vergleichsversuch 3

Die Vergleichsversuche 1 und 2 werden wiederholt mit dem Unterschied, daß verschiedene Blockierungsmittel an Stelle von Diacetylmonoxim verwendet werden. Die Löslichkeit der gebildeten Produkte in organischen Lösungsmitteln und ihre Verträglichkeit mit Polyolen werden untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle genannt.

Isocyanat- verbindung	Blockierungs- mittel	Löslichkeit des Produkts in Äthoxyäthylacetat	Verträglichkeit mit Polyolen In Beisp.4 In Beisp.1 In Beisp.6 verwendetes verwendetes verwendetes Polyol Polyol Polyol
XDI (In Vergleichs- versuch 1)	Acetoxim	unlöslich	unverträglich unverträglich unverträglich
XDI (In Vergleichs- versuch 1)	Methyläthyl- ketoxim	unlöslich	unverträglich unverträglich unverträglich
XDI (In Vergleichs- versuch 1)	Cyclohexanon- oxim	unlöslich	unverträglich unverträglich unverträglich
XDI (In Vergleichs- versuch 1)	Phenol	unlöslich	unverträglich unverträglich unverträglich
XDI (In Vergleichs- versuch 1)	p-Hydroxybenzoe- säurebutylester	unlöslich	unverträglich unverträglich unverträglich
XDI (In Vergleichs- versuch 1)	Acetylaceton	unlöslich	unverträglich unverträglich unverträglich
TMP-XDI-Addukt (In Vergleichs- versuch 2)	Acetoxim	Bildung von zwei Schichten	unverträglich unverträglich unverträglich
TMP-XDI-Addukt (In Vergleichsversuch 2)	Methyläthyl- ketoxim	Bildung von zwei Schichten	unverträglich unverträglich unverträglich
TMO-XDI-Addukt (In Vergleichsversuch 2)	Cyclohexanon- oxim	Bildung von zwei Schichten	unverträglich unverträglich unverträglich
TMP-XDI-Addukt (In Vergleichsversuch 2)	Phenol	Bildung von zwei Schichten	unverträglich unverträglich unverträglich
TMP-XDI-Addukt (In Vergleichsversuch 2)	p-Hydroxybenzoe- säurebutylester	homogen	unverträglich unverträglich unverträglich
TMP-XDI-Addukt (In Vergleichsversuch 2)	Acetylaceton	Bildung von zwei Schichten	unverträglich unverträglich unverträglich

Vergleichsversuch 4

174 Teile Methyläthylketoxim werden langsam zu einer Lösung von 262 Teilen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) in 290 Teilen Äthoxyäthylacetat gegeben, worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Hierbei wird eine Fällung abgeschieden. Diese Fällung ist mit Polyesterpolyolen, Polyätherpolyolen und Polyolen vom Acrylsäuretyp nicht verträglich.

Vergleichsversuch 5

Zu einem Gemisch von 786 Teilen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) und 613 Teilen Äthoxyäthylacetat werden 134 Teile Trimethylolpropan und 0,62 Teile Tetra-n-butyl-1,3-diacetyloxydistannoxan gegeben, worauf 3 Stunden auf 80°C erhitzt wird. Zum erhaltenen Produkt werden 264 Teile Methyläthylketoxim und 176 Teile Äthoxyäthylacetat gegeben, worauf 2 Stunden auf 60°C erhitzt wird. Das erhaltene Gemisch trennt sich in zwei Schichten und ist mit Polyolen unverträglich.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.) Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen blockierten Isocyanatpolymeren, die blockierte NCO-Gruppen und aktiven Wasserstoff enthalten, jedoch im wesentlichen keine freien NCO-Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man teilweise blockierte Polyisocyanate mit wenigstens einer freien NCO-Gruppe und wenigstens einer blockierten NCO-Gruppe, wobei die Gesamtzahl von freien NCO-Gruppen und blockierten NCO-Gruppen pro Molekül 2 bis 8 beträgt, mit hochmolekularen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen eines Molekulargewichts von etwa 300 bis 30.000 und 2 bis 20 aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül umsetzt, wobei die zwei Ausgangsverbindungen so ausgewählt sind, daß die Summe aus blockierten und freien NCO-Gruppen und aktiven Wasserstoffatomen im Bereich von 5 bis 28 liegt und wobei das Molverhältnis so gewählt wird, daß das Verhältnis der aktiven Wasserstoffatome zu den freien NCO-Gruppen größer als 1, jedoch kleiner als 10 ist und wobei im erhaltenen Polymeren die Zahl der blockierten NCO-Gruppen im wesentlichen die gleiche ist wie im teilweise blockierten Polyisocyanat, die Zahl der durch Additionsreaktion zwischen freier NCO-Gruppe und aktiven Wasserstoff geknüpften Bindungen im wesentlichen die gleiche ist wie die Gesamtzahl der freien NCO-Gruppen des verwendeten teilweise blockierten Polyisocyanats und die Gesamtzahl der aktiven Wasserstoffatome im erhaltenen Polymeren gleich der Anzahl der freien NCO-Gruppen des teilweise blockierten Ausgangspolyisocyanats vermindert um die Gesamtzahl der aktiven Wasserstoffatome der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man m Molteile blockiertes Isocyanat, das eine freie NCO-Gruppe und eine blockierte NCO-Gruppe pro Molekül enthält,

mit einem Molteil der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung eines Molekulargewichts von etwa 300 bis 30.000 und n aktiven Wasserstoffatomen im Molekül zu einem Polymeren umgesetzt, das m blockierte NCO-Gruppen, m durch Additionsreaktion zwischen der freien NCO-Gruppe und dem aktiven Wasserstoff gebildete Bindungen und $n-m$ aktive Wasserstoffatome, jedoch keine freien NCO-Gruppen enthält und worin n und m ganze Zahlen von nicht kleiner als 1, $(n+2)$ 5 bis 22 und $n/2m$ mehr als etwa 0,5, jedoch kleiner als 3,0 sind.

3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man m Molteile des blockierten Isocyanats mit einer freien NCO-Gruppe und zwei blockierten NCO-Gruppen pro Molekül mit einem Molteil der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung vom Molekulargewicht von etwa 300 bis 30.000 mit n aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül zu einem Polymeren umgesetzt, das zwei m blockierte NCO-Gruppen, m durch Additionsreaktion zwischen der freien NCO-Gruppe und einem aktiven Wasserstoffatom gebildete Bindungen, sowie $n-m$ aktive Wasserstoffatome, jedoch keine freien NCO-Gruppen aufweist, wobei $m+n$ ganze Zahlen von nicht weniger als 1, $3+n$ 5 bis 23 und $n/3m$ größer als etwa 0,5, jedoch kleiner als etwa 3,0 sind.

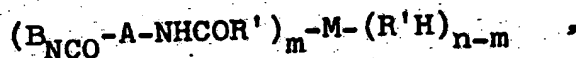
4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man m Molteile blockiertes Isocyanat mit einer freien NCO-Gruppe und p blockierten NCO-Gruppen pro Molekül mit einem Molteil der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung vom Molekulargewicht von etwa 300 bis 30.000 mit n aktiven Wasserstoffatomen zu einem Polymeren umgesetzt, das $m \times p$ blockierte NCO-Gruppen, m durch Reaktion zwischen der freien NCO-Gruppe und einem aktiven Wasserstoff gebildete Bindungen und $n-m$ aktive Wasserstoffatome, jedoch keine freie NCO-Gruppe enthält, wobei n , m und p

positive Zahlen von nicht kleiner als 1 ($1+p+n$) 5 bis 28 und $n/m(p+1)$ größer als etwa 0,5, jedoch kleiner als etwa 3,0 sind.

- 5.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Molteil des blockierten Isocyanats, das p blockierte NCO-Gruppen und q freie NCO-Gruppen pro Molekül aufweist, mit q Molteilen der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung eines Molekulargewichts von etwa 300 bis 30.000 und n aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül zu einem Polymeren umsetzt, das p blockierte NCO-Gruppen, q durch Additionsreaktion zwischen der freien NCO-Gruppe und dem aktiven Wasserstoffatom gebildete Bindungen und q (n-1) aktive Wasserstoffatome, jedoch keine freien NCO-Gruppen aufweist, worin n und p ganze Zahlen nicht kleiner als 1, q nicht kleiner als 2, $p+q$ 3 bis 8, $(n+p+q)$ 5 bis 28 und $nq/(p+q)$ größer als etwa 0,5, jedoch kleiner als etwa 3,0 sind.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man blockierte Isocyanate mit einer freien NCO- und einer blockierten NCO-Gruppe einsetzt, die sich von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), Dimethylbenzol- ω,ω -diisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat oder deren Gemischen, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) oder Isophorondiisocyanat ableiten.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung mit aktivem Wasserstoff Polyesterpolyole, Polyätherpolyole, Polymere oder Copolymere von Acrylsäuremonoalkylenglycolestern oder Methacrylsäuremonoalkylenglycolestern verwendet.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

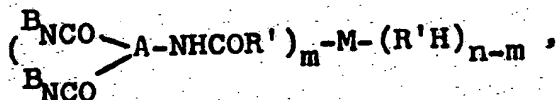
man ein Polyisocyanat mit einer freien NCO- und einer blockierten NCO-Gruppe verwendet, das sich vom 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) ableitet und als aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung ein Polyesterpolyol, Polyätherpolyol oder ein Polymeres oder Copolymeres eines Acrylsäuremonoalkylenglycolesters oder Methacrylsäuremonoalkylenglycolesters einsetzt.

- 9.) Blockierte Isocyanatpolymere, bestehend im wesentlichen aus einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin B_{NCO} eine blockierte NCO-Gruppe, A ein durch Reduktion aller NCO-Gruppen eines organischen Diisocyanats gebildeter Rest, $R'H$ ein Rest mit aktivem Wasserstoff, M ein durch Reduktion aller Reste mit aktivem Wasserstoff in einer hochmolekularen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung eines Molekulargewichts von etwa 300 bis 30.000 gebildeter Rest, n und m positive Zahlen von nicht kleiner als 1, $(2+n)$ den Wert 5 bis 22 und $2/2m$ größer als etwa 0,5, jedoch kleiner als etwa 3,0 sind.

- 10.) Blockierte Isocyanatpolymere, bestehend im wesentlichen aus einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin B_{NCO} eine blockierte NCO-Gruppe, A ein durch Reduktion aller NCO-Gruppen in einem organischen Triisocyanat gebildeter Rest, $R'H$ ein Rest mit aktivem Wasserstoff, M ein durch Reduktion aller Reste mit aktivem Wasserstoff in einer hochmolekularen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung eines Molekulargewichts von etwa 300 bis etwa 30.000 gebildeter Rest, n und m positive Zahlen von nicht weniger als 1, $(3+n)$ 5 bis 23 und $n/3m$

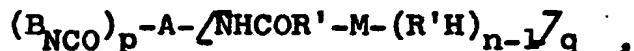
größer als etwa 0,5, jedoch kleiner als etwa 3,0 sind.

- 11.) Blockierte Isocyanatpolymere, bestehend im wesentlichen aus einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin B_{NCO} eine blockierte NCO-Gruppe, A ein durch Reduktion aller NCO-Gruppen eines organischen Polyisocyanats gebildeter Rest, $\text{R}'\text{H}$ ein Rest mit aktivem Wasserstoff, M ein durch Reduktion aller Reste mit aktivem Wasserstoff in einer hochmolekularen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung eines Molekulargewichts von etwa 300 bis 30.000 gebildeter Rest, n, m und p positive Zahlen von nicht weniger als 1, $(p+1+n)$ 5 bis 28 und $n/m(p+1)$ größer als etwa 0,5, jedoch kleiner als 3,0 sind.

- 12.) Blockierte Isocyanatpolymere, bestehend im wesentlichen aus einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin B_{NCO} eine blockierte NCO-Gruppe, A ein durch Reduktion aller NCO-Gruppen eines organischen Polyisocyanats gebildeter Rest, $\text{R}'\text{H}$ ein Rest mit aktivem Wasserstoff, M ein durch Reduktion aller Rest mit aktivem Wasserstoff einer hochmolekularen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung eines Molekulargewichts von etwa 300 bis 30.000 gebildeter Rest, n und p positive Zahlen nicht kleiner als 1, q nicht kleiner als 2, $(p+q)$ 3 bis 8, $(n+p+q)$ 5 bis 28 und $nq/(p+q)$ größer als etwa 0,5, jedoch kleiner als 3,0 sind.

- 13.) Blockierte Isocyanatpolymere, nach Anspruch 9, wobei in der Formel der Rest -A- die Reste $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2-$, $-(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_3)-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-$,

$-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$ oder $-\text{C}_6\text{H}_7(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2-$ sind.

- 14.) Blockierte Isocyanatpolymere nach Anspruch 9, wobei der Rest -M- durch Reduktion sämtlicher Hydroxygruppen eines Polyätherpolyols, eines Polyesterpolyols oder eines polymeren oder copolymeren Acrylsäuremonoalkylenglycolesters oder Methacrylsäuremonoalkylenglycolesters gebildet wird.
- 15.) Blockierte Isocyanate nach Ansprüchen 9 bis 14, worin die hochmolekulare, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung durch Additionspolymerisation von Äthylenoxyd oder einem Gemisch aus Äthylenoxyd mit anderen Alkylenoxyden zu einem niedermolekularen Polyol hergestellt worden ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)